

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 57-135711

(43)Date of publication of application : 21.08.1982

(51)Int.Cl.

C01B 33/10

(21)Application number : 56-020113

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1981

(72)Inventor : OTSUKA TOYOZO  
KITSUGI NAOMICHI  
FUJINAGA TERUO**(54) PREPARATION OF HIGH PURITY SILICON TETRAFLUORIDE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare high purity SiF<sub>4</sub> having extremely low hexafluorodisiloxane content, by maintaining the concentration of sulfuric acid used as a reaction medium above a specific level in the catalytic reaction of SiO<sub>2</sub> with HF in the presence of sulfuric acid.

**CONSTITUTION:** Amorphous or crystalline SiO<sub>2</sub> is dispersed in sulfuric acid of ≥80% concentration, and hydrofluoric acid or anhydrous HF is added to the dispersion to generate SiF<sub>4</sub>. The sulfuric acid is diluted as the reaction proceeds with H<sub>2</sub>O produced as a by-product of the reaction. Accordingly, the concentration is maintained to ≥80% by a proper means, e.g. by adding 98% sulfuric acid or fuming sulfuric acid to the reaction system in the course of the reaction. High purity SiF<sub>4</sub> having extremely low hexafluorodisiloxane (SiF<sub>3</sub>-O-SiF<sub>3</sub>) content and suitable for the manufacturing of an amorphous Si layer for solar battery, can be obtained by the process.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57—135711

③ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/10

識別記号

庁内整理番号  
7310—4G

④ 公開 昭和57年(1982)8月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑤ 高純度四弗化珪素の製造法

⑥ 特 願 昭56—20113  
⑦ 出 願 昭56(1981)2月16日  
⑧ 発 明 者 大塚豊三  
上福岡市清見1—2—1  
⑨ 発 明 者 木次直道

所沢市上新井738—9

⑩ 発 明 者 藤永輝雄  
川越市砂新田4—18—7  
⑪ 出 願 人 セントラル硝子株式会社  
宇部市大字沖宇部5253番地  
⑫ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1 発明の名称 高純度四弗化珪素の製造法

2 特許請求の範囲

酸化珪素と弗化水素を硫酸を媒体として接触反応させ四弗化珪素を製造するに際し、媒体硫酸濃度を80%以上に維持することを特徴とする高純度四弗化珪素の製造法

3 発明の詳細な説明

本発明は電子材料、太陽電池素子等のアモルファス・シリコン半導体を製造するに適した高純度四弗化珪素の製造法に関する。

四弗化珪素は酸化珪素と弗化水素の反応により(1)式より得られることは公知であり、又濃式リン酸製造時にもリン鉱石の硫酸分解により生成することも周知であるが、反応で生成する水、或はその他の水分が存在する場合容易に加水分解して(2)式の如く珪弗酸と珪酸ゲルを生成することも亦良く知られている。

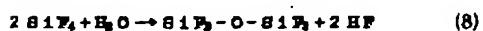
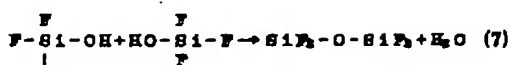
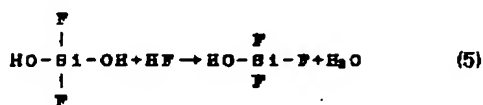
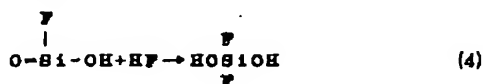


従つて(2)式の反応を抑えるため高濃に維持し水の蒸発を防ぐか或は硫酸の様な水を吸収する媒体で発生ガスを洗浄し $\text{SiO}_2$ と $\text{SiF}_4$ を分離する方法が採られている。

本発明者等は酸化珪素原料として非晶質又は結晶質の酸化珪素を硫酸中に懸濁分散させ、これに弗酸又は無水弗化水素を添加し四弗化珪素を発生させると同時に反応で生成する水は直ちに媒体の硫酸中に吸収させ $\text{SiF}_4$ を単離させる方法に於て、得られた四弗化珪素中に不純物としてヘキサフロロジシロキサンが往々にして混在することを発見した。ヘキサフロロジシロキサン( $\text{SiF}_4$ -O- $\text{SiF}_4$ )が $\text{SiF}_4$ 中に混在する場合には、グロー放電等によりアモルファスシリコン薄膜を製造時にシリコンの結合格子内にシロキサン結合が入り込み、光電特性に著しい悪影響を及ぼすものである。

本発明の目的はヘキサフロロジシロキサンの極めて少ない高純度の $\text{SiF}_4$ を得ることにある。ヘキサフロロジシロキサンの生成機構は必ずし

も明確ではないが  $\text{SiO}_2$  と  $\text{HF}$  の反応が次の様に  
逆次反応として進むものと推測される。



(5), (6) の反応で生成する  $\text{H}_2\text{O}$  は媒体硫酸中に吸  
収され  $\text{SiF}_4$  が生成するが硫酸濃度は漸次低下す  
る。一方(7)の反応も(6)の反応と競走して生起し  
又、一旦生成した  $\text{SiF}_4$  が硫酸中に吸収された  $\text{H}_2\text{O}$

又は硫酸濃度に対応する水蒸気圧分に相当する  
水と反応し(8)の様にヘキサフロシロキサンを  
生成するものと思われる。本発明者らは上記の  
知見に基づき、あらかじめ得られた四弗化硅素  
ガス(ヘキサフロシロキサン若干を含む)を  
各種濃度の硫酸水溶液に接触させ、ヘキサフロ  
シロキサンの生成量が硫酸濃度により著し  
く影響されることをガスの赤外吸収スペクトル  
を観察することにより確認した。すなわち、  
 $\text{SiF}_4$  の赤外吸収スペクトルは  $1031\text{cm}^{-1}$  に最強、  
 $891$ ,  $1191$ ,  $1294$ ,  $1827$ ,  $2057\text{cm}^{-1}$  に強い吸収を持ち、 $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$  は  $859$ ,  
 $1205\text{cm}^{-1}$  に強い、 $984$ ,  $1032$ ,  $1040$ ,  
 $1242$ ,  $1268\text{cm}^{-1}$  に中位の吸収を持つス  
ペクトルを示すが、 $\text{SiF}_4$  の  $2057\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Si-F}$   
伸縮)、 $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$  の  $859\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Si-F}$  の伸  
縮)は夫々独立して存在するため、この波数で  
の吸収の大きさを比較することにより  $\text{SiF}_4$  中の  
 $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$  量を推測することが可能である。  
かかる手段により各種硫酸濃度における  $\text{SiF}_3\text{-O}$

$\text{-SiF}_3$  量を測定したところ、硫酸濃度 8.5% 以  
上では原料  $\text{SiF}_4$  中の  $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$  量は殆んど変  
化しないのに対し 8.0% 以下では急激に増加す  
ることが確認された。第 1 表、第 1 図、は  $\text{SiF}_4$   
の  $2057\text{cm}^{-1}$  の赤外吸収ピークと  $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$   
の  $859\text{cm}^{-1}$  の赤外吸収ピークの比の変化を硫酸  
濃度に対して示したものである ( $\text{SiF}_4$  純度一定、  
温度室温、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  トラップ 2.50 ml)。

第 1 表 各種硫酸濃度と ( $\text{SiF}_3$ )<sub>2</sub>O 生成量

R.N.	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度	温度	$\text{SiF}_4 2057\text{cm}^{-1}$ 吸収ピーク $I_1/I_0$	$\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3 859\text{cm}^{-1}$ 吸収ピーク $I_1/I_0$	ピーク比 $\log(I_1/I_0)_{859} / \log(I_1/I_0)_{2057}$
1	9.8%	RT	0.828	0.764	0.145
2	9.0%	7	0.870	0.892	0.138
3	8.5%	7	0.872	0.895	0.134
4	8.0	7	0.899	0.994	0.240
5	7.5	7	0.802	0.703	0.545
6	7.0	7	0.797	0.693	1.576

原料  $\text{SiF}_4$  ガス中の ( $\text{SiF}_3$ )<sub>2</sub>O ピーク比  $\log(I_1/I_0)_{859} / \log(I_1/I_0)_{2057}$   
= 0.101/0.848=0.119

本発明者らは、さらに以上の結果を基礎として反応系での硫酸濃度の影響を確認するため次のような実験をおこなった。① 95%硫酸中に $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  モル比が0.55になる様に酸化珪素原料を混合懸濁させ無水弗酸を $\text{SiO}_2$ に対して当量反応させ、反応終了後の硫酸濃度を測定したところ85%であり、この間に発生した $\text{SiF}_4$ 中にはほとんど $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$ が存在しないことを見出した。

②  $\text{SiO}_2$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ のモル比が0.5になる様に混合したものに、 $\text{SiO}_2$ に対して当量のHFを添加反応させた場合に発生した $\text{SiF}_4$ ガスを液体窒素のトラップ中に貯め、これを気化させたガスを $\text{NaOH}$ を窓板とする100mm長のセルで赤外線吸収スペクトルをとり $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$ の微少なピークが存在することを確認した。この時の最終硫酸濃度は80.5%であつた。③ 90% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中に $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比が0.7となる様に $\text{SiO}_2$ を添加し、無水弗酸と反応させた場合無水弗酸の添加と共に $\text{SiF}_4$ が生成するが反応開始時と、反

応終了時では発生ガス中の $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$ の生成量が非常に異なり、反応の進行につれて増加することを確認した。この場合の最終硫酸濃度は75%であつた。

第2図は $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比0.7、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度90%の場合の反応開始時と終了時の生成ガスの赤外線吸収スペクトルを示したものである。これらの結果からヘキサクロロジシロキサン(8)式の依るものが圧倒的に多いことが判り、媒体硫酸濃度は80%以上、好ましくは85%以上であることがヘキサクロロジシロキサンを生成させない条件であることを確認し、本発明に到達した。すなわち、本発明は結晶質または非晶質の酸化珪素と弗化水を硫酸を媒体として接触反応させ四弗化珪素を製造する際、媒体硫酸濃度が80%以上に維持されることを特徴とする高純度四弗化珪素の製造法である。本発明においては、反応濃度は特に限定されないが、反応を室温で行なつた場合、無水弗酸の添加と共に反応液温は上昇し、65~70℃迄

上昇する。又圧力は特に重要ではないが出来る丈減圧にならない様に水銀柱2~3mmのプラス圧下が良い。

本発明方法を実施する場合の具体的対応としては媒体硫酸濃度を80%以下にしない様な方策を採ることが肝心であり、例えば98%或はそれ以上の濃硫酸又は発煙硫酸を反応の途中別途添加し硫酸濃度の低下を補うことも可能であり、又所定濃度の硫酸中に $\text{SiO}_2$ を均一に分散懸濁させたスラリーを連続的に反応器に導入し、同時に無水弗酸、又は無水弗酸を所定濃度の硫酸に吸収させた混酸を当量反応器に導入し連続的に $\text{SiF}_4$ を発生させ、かつ媒体硫酸濃度を85%以上に一定に保つことも亦可能である。本発明で用い得る酸化珪素原料としては珪砂、石英、水晶粉末等の結晶質の酸化珪素や、シリカゲル又はその粉末、フェロシリコンダスト、或は化学工業製品の製造工程中から副生する酸化珪素等の非晶質の酸化珪素が挙げられる。又弗素原料としては弗化水素酸、無水弗化水素、弗化水素

ガス、がいつでも用い得るが、媒体硫酸濃度を80%以上に維持するためには出来るだけ水分を含まないものであることが望ましい。又取扱の面からも弗化水素ガス又はこれを硫酸に吸収させた混酸として用いることは有利である。

本発明を実施例により更に詳細に述べる。  
実施例-1

内側をポリエチレンで被覆した内容積5Lの密閉型反応器に95% $\text{H}_2\text{SO}_4$  600gと結晶質の酸化珪素である $\text{SiO}_2$ 99%を含む微粉砕珪砂189gを混合スラリーとした。この時の $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比は0.554である。このスラリーを20rpmで攪拌しつつ、98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ で脱湿した空気を10L/minの流量で約5時間反応器を含めた反応系全体に流し、反応系内の空気と置換した後、空気を止め、弗化水素ガスを40g/Hrの割合で反応器中に吹き込み反応を開始した。

反応器内液温は反応開始前20℃であり、反応開始と共に上昇を始め1時間後には65℃に達

し以後はほぼ平衡状態を保った。反応は6時間経過後、この間発生したガスは $-150^{\circ}\text{C}$ の耐圧冷却トラップ中に固体として捕集した。後にこのトラップを室温に保ち全量ガス化させ、これをNaCl窓板を持つ100mm長の気体セルに採取し日立製作所製EPI-021型赤外分光光度計を用いて赤外吸収スペクトルを測定した結果ヘキサクロロジシロキサン $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_6$ の $839\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークが $\text{SiF}_4$ の $2057\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークに対し0.08程度の高純度の $\text{SiF}_4$ ガスであることを確認した。この条件での反応器中の最終硫酸濃度は0.1%であつた。

#### 実施例2

結晶質の酸化珪素である $\text{SiO}_2$ 純度92.8%の水晶粉末200gを95% $\text{H}_2\text{SO}_4$  1000gに添加混合したスラリーを内容積8Lの密閉型反応器に入れ外部より加熱して液温 $40^{\circ}\text{C}$ に保ちつゝ、攪拌を行なうと共に反応系全体を $\text{H}_2$ ガスで置換した後、弗化水素ガスを60g/hrの割合で該スラリー中に導入し反応を開始した。弗化

水素ガスの添加開始と共に液温が上昇するため外部より冷却し反応温度を $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に抑えながら5時間反応をつゞけこの間発生したガスを全量液体窒素で冷却した耐圧トラップ中に貯えた後、トラップを徐々に昇温させトラップ中の固体 $\text{SiF}_4$ を全量ガス化させた後このガスの赤外吸収スペクトルより $\text{SiF}_4$ の $2057\text{cm}^{-1}$ と $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の $839\text{cm}^{-1}$ の吸収比をとると0.04であり、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の極めて少ない $\text{SiF}_4$ ガスであることを確認した。この時の反応器の最終 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度は0.5%であつた。

#### 実施例3

90% $\text{H}_2\text{SO}_4$  100重量部中に $\text{H}_2\text{O}$ より $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を製造する過程で発生する非晶質の微粉末硫酸20重量部( $\text{SiO}_2$ 成分93%)を懸濁させたスラリーと $\text{HF}:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 重量比が2.84:4.28:3.4から成る硫酸-弗酸混酸をスラリーと混酸の重量比が1:0.75の割合で内筒をポリエチレンで覆つた内容積5Lの密閉型反応器に連続的に注入し攪拌反応させると共に反

応終了液を反応器底部より取り除き同時に連続的に $\text{SiF}_4$ ガスを発生させることにより反応系中の液体硫酸濃度を0.5~0.7%の範囲に維持させた。この発生ガスを98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 洗浄トラップを通し未反応のHFを吸収除去した後耐圧容器中に圧縮充填した後、NaCl窓板を有する100mm長の気体セルで日立製作所EPI-021型赤外分光光度計で赤外吸収スペクトルを測定した結果ヘキサクロロジシロキサンの $839\text{cm}^{-1}$ の吸収は極めて小さく、 $\text{SiF}_4$ 高純度 $\text{SiF}_4$ ガスであることを確認した。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付の図面のうち第1図は $\text{SiF}_4$ の $2057\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収ピークと $\text{SiF}_3\text{-O-SiF}_3$ の $839\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収ピークの比の変化と硫酸濃度との関係を示すグラフであり、第2図は $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ モル比0.7、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 濃度90%の場合の反応開始時と終了時の生成ガスの赤外吸収スペクトルを示す。

図 1

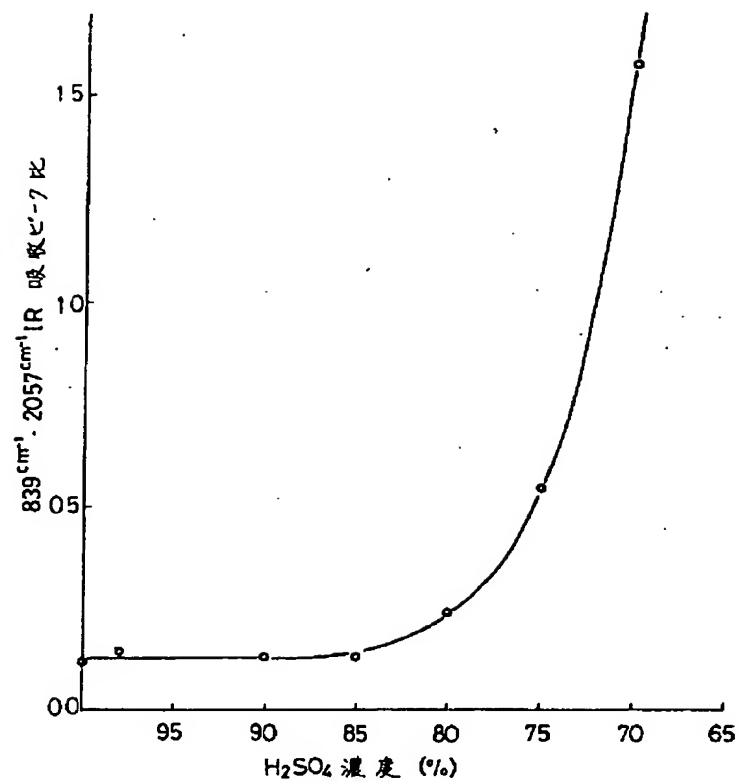


図 2

